



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2004066204 A**(43) Date of publication of application: **04.03.04**

(51) Int. Cl.

**B01J 19/10**  
**B01D 43/00**  
**C08J 3/00**  
**C08K 3/00**  
**C08L 21/00**

(21) Application number: **2002233248**(22) Date of filing: **09.08.02**(71) Applicant: **BRIDGESTONE CORP**

(72) Inventor: **MASHITA S-HIGENIKO**  
**MACHIDA KUNIO**

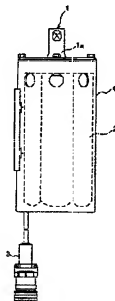
(54) SEPARATION METHOD OF SOLUTE,  
 SEPARATION APPARATUS FOR SOLUTE,  
 METHOD OF MANUFACTURING POLYMER  
 COMPOSITION, AND POLYMER COMPOSITION

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a polymer composition with excellent dispersibility of filler in a short time and to significantly improve the productivity.

**SOLUTION:** The polymer composition is manufactured by stirring and mixing filler or water slurry of the filler with a polymer latex, and subjecting the obtained mixture to ultrasonic waves to separate aggregates consisting of the filler and the polymer. To separate the solute, ultrasonic waves are applied to the mixture liquid containing a solvent and at least one kind of solute dispersed in the solvent.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO



(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-66204

(P2004-66204A)

(43) 公開日 平成16年3月4日 (2004.3.4)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
B01J 19/10	B01J 19/10	4F070
B01D 43/00	B01D 43/00	4G075
C08J 3/00	C08J 3/00 C E Q	4J002
C08K 3/00	C08K 3/00	
C08L 21/00	C08L 21/00	

審査請求 未請求 請求項の数 25 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2002-233248 (P2002-233248)

(22) 出願日 平成14年8月9日 (2002.8.9)

(71) 出願人 000005278

株式会社ブリヂストン

東京都中央区京橋1丁目10番1号

(74) 代理人 100100354

弁理士 江藤 聡明

(72) 発明者 真下 成彦

神奈川県横浜市戸塚区柏尾町1番地 株式会社ブリヂストン横浜工場内

(72) 発明者 町田 邦郎

東京都小平市小川東町3-1-1 株式会社ブリヂストン技術センター内

Fターム (参考) 4F070 AA04 AA07 AA08 AB16 AC27

AC52 AI01 HA08 HB14 HB15

4G075 AA32 AA35 BB05 CA23 CA51

DA02 DA18

最終頁に続く

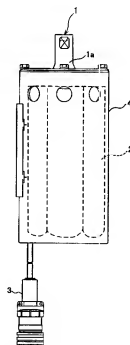
(54) 【発明の名称】 溶質の分離方法、溶質の分離装置、ポリマー組成物の製造方法及びポリマー組成物

## (57) 【要約】

【課題】 フィラーの分散性に優れたポリマー組成物を短時間で得ることができる、生産性が大幅に改善されたポリマー組成物の製造方法、この製造方法に有利に利用することができる溶質の分離方法及びその装置を提供すること。

【解決手段】 フィラー又はフィラーの水スラリーとポリマーラテックスとを攪拌混合し、得られた混合物に超音波を付与してフィラーとポリマーからなる塊状物を分離させることを特徴とするポリマー組成物の製造方法；溶媒と、該溶媒中に分散する少なくとも1種の溶質を含む混合液に、超音波を付与して溶質を分離させることを特徴とする溶質の分離方法。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

溶媒と、該溶媒中に分散する少なくとも 1 種の溶質とを含む混合液に、超音波を付与して溶質を分離させることを特徴とする溶質の分離方法。

## 【請求項 2】

溶媒が水である請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

溶質がポリマーを含む請求項 1 又は 2 に記載の方法。

## 【請求項 4】

溶質がポリマー及びフィラーを含む請求項 1～3 のいずれかに記載の方法。

10

## 【請求項 5】

ポリマーがゴムを含む請求項 3 又は 4 に記載の方法。

## 【請求項 6】

付与する超音波の周波数が 1～200kHz である請求項 1～5 のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 7】

分離された溶質の形状が、略球状である請求項 1～6 のいずれかに記載の製造方法。

## 【請求項 8】

溶媒と、該溶媒中に分散する少なくとも 1 種の溶質とを含む混合液を収容する容器、及びこの容器内の混合物に超音波を付与することができる機器を含む溶質の分離装置。

20

## 【請求項 9】

フィラーとポリマーとを水中で攪拌混合し、得られた混合物に超音波を付与してフィラーとポリマーを含む塊状物を水から分離させることを特徴とするポリマー組成物の製造方法。

## 【請求項 10】

フィラーとポリマーとを水中で攪拌混合する際、更に水溶性アミノシランカップリング剤を加える請求項 9 に記載の製造方法。

## 【請求項 11】

フィラーがクレイ又はマイカである請求項 9 又は 10 に記載の製造方法。

## 【請求項 12】

クレイがナトリウムモンモリロナイトである請求項 11 に記載の製造方法。

30

## 【請求項 13】

ポリマーがゴムを含む請求項 9～12 のいずれかに記載の製造方法。

## 【請求項 14】

ゴムが、アクリロニトリルブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、ブチルゴム及び天然ゴムから選ばれる少なくとも 1 種である請求項 13 に記載の製造方法。

## 【請求項 15】

フィラーがフィラーの水スラリーの形態で使用される請求項 9～14 のいずれかに記載の製造方法。

## 【請求項 16】

ポリマーがポリマーラテックスとして混合される請求項 9～15 のいずれかに記載の製造方法。

40

## 【請求項 17】

ポリマーラテックスが、ポリマー溶液を乳化分散し、該溶液の溶媒を除去して得られる分散液として混合される請求項 16 に記載の製造方法。

## 【請求項 18】

ポリマーラテックスが、ポリマーを有機溶剤中に溶解したポリマー溶液を、乳化剤含有水溶液中に、低級アルコールの存在下に分散し、有機溶剤及びアルコールを除去することにより得られる分散液である請求項 16 又は 17 に記載の製造方法。

## 【請求項 19】

50

フィラーとポリマーとを水中で撈拌混合する際、更に水を加える請求項9～18のいずれかに記載の製造方法。

【請求項20】

塊状物を分離した後、更に該塊状物を加熱により乾燥させる請求項9～19のいずれかに記載の製造方法。

【請求項21】

塊状物の形状が、略球状である請求項9～20のいずれかに記載の製造方法。

【請求項22】

塊状物の直径又は最大径の平均値が、0.1～100mmである請求項9～21のいずれかに記載の製造方法。

【請求項23】

フィラー及びゴムからなり、直径又は最大径の平均値が0.1～100mmの略球状のポリマー組成物。

【請求項24】

フィラーがクレーである請求項23に記載のポリマー組成物。

【請求項25】

更に水溶性アミノシランカップリング剤を含む請求項23又は24に記載のポリマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ホース、ガasket、パッキング材、タイヤ、ベルトなどに有用なポリマー組成物及びポリマー組成物の製造方法、さらにこの製造方法に有利に利用することができる溶質の分離方法及びその装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

ゴムにクレー等の無機フィラーを配合することは、従来からガスバリア性等の向上を目的として行われている。このようにゴム等のポリマーに、例えばクレーを分散させる方法は、種々知られている。

【0003】

例えば、(1)クレーを第4級アンモニウム塩などの界面活性剤を用いて有機化処理した「有機化クレー」と、半固体状のゴムを有機溶媒に一旦溶解したものとを、充分混合した後有機溶媒を乾燥させてゴム/クレー配合物を得る「有機化クレー/有機溶媒法」が知られている(例、特開平1-198645号公報)。この方法には以下のような欠点がある。即ち、クレーの有機化処理に多数の工程が必要であり、有機溶媒中に有機化クレーが良好に分散するとは限らず、分散の程度にばらつきが大きい。また、有機溶媒を使用するので工業化の際には防爆設備などの特別の設備が必要になる。

【0004】

(2)「有機化クレー」と半固体状のゴムとを、二軸混練機などの高温高せん断型ミキサーを用いて混合することにより、ゴム/クレー配合物を得る「有機化クレー/高せん断ミキサー法」は、(1)と同様にクレーの有機化処理に多数の工程が必要であり、さらに、ゴム/クレーの分散状態は、二軸混練中のせん断力だけに依存するため、分散の程度にばらつきがある、二軸混練機などの大型で高価な設備を必要とする、二軸混練機に残った原材料は廃棄処理されるので、材料のロスが大きいという欠点を持つ。

【0005】

(3)有機化処理されていないクレー(未処理クレー)を水に浸漬して得られるクレー/水スラリーとゴム又はポリマーとを、高温高せん断型ミキサーを用いて混合し、水を混合中に気化脱水することによりゴム/クレー配合物を得る「クレー/水スラリー/高せん断型ミキサー法」(例、特開2000-239397号公報)も知られている。この方法では、有機溶剤は使用されないが、水スラリーを高温の二軸混練機へ注入する設備が必要であ

ること、二軸混練機などの大型で高額な設備を必要とすること、二軸混練機中に残った原材料は廃棄処理されるので、材料のロスが大きいこと、また得られたゴム／クレー組成物が必ずしも目的とする分散状態とならないこと、等の欠点がある。

【0006】

(4) クレー水スラリーと、ラテックスとを混合することにより得られるラテックス／クレー水スラリーを乾燥させてゴム／クレー配合物を得る「ラテックス／クレー水スラリー法」も知られている。この方法では、有機溶剤は使用されず、クレー水スラリーとラテックスの混合は容易であり、条件をうまく設定すればかなり広範囲の混合条件においても良好な分散状態のゴム／クレー配合物が得られる。しかし、水溶液で大量の水が存在するため、乾燥に大面積で底の浅い容器が必要となる、乾燥に時間がかかるという欠点を有する

10

。

【0007】

さらに、本発明者の検討によると、フィラー分散ゴムラテックスを加熱乾燥した場合、乾燥時間が長すぎるために、乾燥中にフィラーが沈殿したり、ゴムが熱により劣化するとの問題があることも明らかとなった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

クレー等のフィラーの分散性及び装置の簡便さにおいて、前記(4)の方法が優れている。しかしながら、大量の水を除去する必要があり、これを熱エネルギーにより行うのでは、時間が膨大にかかる上、エネルギーの無駄遣いにもなる。このため、水の除去を短時間で、且つ低エネルギーで行うことができれば、ポリマー組成物の製造において、画期的な技術革新につながる。

20

【0009】

本発明者等は、大量の水を除去する方法として、水を分離させることを考え、一般にラテックスを凝集固化させる方法として用いられているpHを調整する方法(例えば、酸の添加)について検討を行った。しかしながら、このような方法では、ラテックス、フィラー及び水の全体がペースト状(ヨーグルト状)になってしまったため、水を簡単に除去することは極めて難しいことが分かった。このような検討の上、本発明の画期的な方法を見出すに到ったものである。

【0010】

従って、本発明は、上記画期的な技術革新を成し遂げたもので、フィラーの分散性に優れたポリマー組成物を短時間で得ることができる、生産性が大幅に改善されたポリマー組成物の製造方法を提供することを目的とする。

30

【0011】

また本発明は、上記ポリマー組成物の製造方法に有利に利用することができる溶質の分離方法及びその装置を提供することを目的とする。

【0012】

さらに、本発明は、上記ポリマー組成物の製造方法で有利に得られるポリマー組成物を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記問題を解決するため広範囲の観点から種々研究を行い、上記水の除去を効率的に行うことができる画期的な方法を見出した。

40

【0014】

即ち、本発明は、溶媒と、該溶媒中に分散する少なくとも1種の溶質とを含む混合液に、超音波を付与して溶質を分離させることを特徴とする溶質の分離方法にある。この方法を、例えば前記ポリマー組成物の製造に利用することにより水の除去を容易に行うことができる。尚、本発明における超音波とは、「人間の耳で直接聞くことを目的としない音波」を意味し、可聴周波数領域の音波も含むものである。

【0015】

50

上記分離方法において、溶媒は一般に有機溶媒又は水であり、水が好ましい。環境汚染防止上有利である。溶質がポリマーを含む、或いはポリマー及びフィラーを含むことが好ましい。超音波の効果を有利に得ることができる。ポリマーがゴムであることが好ましい。付与する超音波の周波数は一般に1～200kHz、5～80kHzが好ましく、特に10～30kHzが好ましい。分離された溶質の形状は略球状（直径又は最大径の平均値が0.1～100mmの範囲にある）であることが好ましい。この平均値は、得られる塊状物の形状が球である場合は直径の平均値、球以外の場合はその形の寸法の中で最大のものの平均値を言う。更に後述の製造方法における好適態様も含むことができる。

#### 【0016】

また本発明は、溶媒と、該溶媒中に分散する少なくとも1種の溶質を含む混合液を収容する容器、及びこの容器内の混合物に超音波を付与する機器を含む溶質の分離装置にもある。更に前述の分離方法及び後述の製造方法における好適態様も含むものである。

#### 【0017】

更に本発明は、フィラーとポリマーとを攪拌混合し、得られた混合物に超音波を付与してフィラーとポリマーからなる塊状物を水から分離させることを特徴とするポリマー組成物の製造方法にもある。

#### 【0018】

上記製造方法において、塊状物を分離した後、更に該塊状物を加熱により乾燥させることが好ましい。塊状物の形状は一般に略球状であり、特に塊状物の直径又は最大径の平均値が0.1～100mmであることが好ましい。

#### 【0019】

また、フィラーとポリマーとを攪拌混合する際、更に水を加えることが好ましい。フィラーの分散が容易になる。フィラー又はフィラーの水スラリーとゴムラテックスとを攪拌混合する際、更に水溶性アミノシランカップリング剤を加えることが好ましい。フィラーの分散性が向上し、全体の粘度も低下し扱いやすい。フィラーがフィラーの水スラリーで用いられることが好ましい。処理が容易になる。

#### 【0020】

更にフィラーがクレイ又はマイカであること、クレイがナトリウムモンモリロナイトであることが好ましい。得られるポリマー組成物の気体又は液体遮断性が向上する。ポリマーが一般にゴムであること、そしてそのゴムが、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、ステレン-ブタジエンゴム、ブチルゴム及び天然ゴムのラテックスから選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

#### 【0021】

またポリマーは、ポリマーラテックスで、特にポリマー（特にゴム）溶液を乳化分散し、この溶液の溶媒を除去して得られる分散液として用いられることが好ましい。この分散液が、ゴムを有機溶剤中に溶解したポリマー溶液を、乳化剤含有水溶液中に、低級アルコールの存在下に分散し、有機溶剤及びアルコールを除去することにより得られる分散液であることが特に好ましい。

#### 【0022】

さらにまた、本発明は、フィラー及びゴムからなり、直径又は最大径の平均値が0.1～100mmの略球状のポリマー組成物にもある。フィラーがクレイであることが好ましく、更に水溶性アミノシランカップリング剤を含むことが好ましい。このポリマー組成物においても、前述の製造方法における好適態様を適用することができる。

#### 【0023】

上記のように、本発明の製造方法、ポリマー（ゴム）組成物において、フィラーとしてクレイを使用することが好ましい。即ち、クレイを用いて得られるポリマー（特にゴム）組成物は、気体遮断性（ガスバリア性）の向上、即ちガス透過率の低減化、或いは機械的特性を効果的に又は確実に向上させることができるため使用している。前述のように、上記のクレイ含有ゴム組成物を、前記（1）、（2）の従来方法で得た場合は、クレイの微分散、均一分散が充分でない場合があり、クレイを含有しているにもかかわらず気体透過

10

20

30

40

50

率が充分に低下していないことがある。また(3)、(4)の従来法では、比較的低い気体透過率が得られる場合でも、水の含有量が多過ぎるため、乾燥に長時間要し、生産性が低いとの問題があった。従って、本発明の方法は、特のフィルターとして保水性の高いクレー等の鱗片状フィルターを用いる場合に極めて有利な方法と言える。

#### 【0024】

##### 【発明の実施の形態】

本発明のポリマー組成物の製造方法は、フィルターとポリマーとを攪拌混合し、得られた混合物に超音波を付与してフィルターとポリマーからなる塊状物を水から分離させることを特徴とするものである。即ち、水中にフィルターとポリマーとが分散した水性液から、超音波の付与により、固形物としてフィルターとポリマーを分離させることに特徴を有する。この原理に当たる本発明の溶質の分離方法及びその装置についてまず説明する。

#### 【0025】

図1に本発明の溶質の分離装置の一例の側面図を示す。ハウジング4内に溶媒と溶質の混合液を収容する容器2が備えられ、この容器の下部に振動子(超音波ホーン)1が設置されており、超音波発振器(図示せず)に接続する動力コード3により、この発振器からの指令が振動子1に送られる。従って、容器2内の混合液に、振動子1から超音波が付与され、溶質と溶媒の分離が行われる。

#### 【0026】

このような溶質の分離装置としては、超音波を付与する機器(発振器、振動子等)と容器を備えた装置であれば良く、振動子としては図1に示されているようなランシュバン型振動子、さらに共振ブロック型振動子、投込型振動子、板付型振動子等、いずれの振動子でも使用することができる。しかしながら、周波数の振幅の制御が容易なランシュバン型振動子振動子が好ましい。

#### 【0027】

本発明の溶質の分離装置は、溶媒と、該溶媒中に分散する少なくとも1種の溶質とを含む混合液を収容する容器、及びこの容器の混合物に超音波を付与する機器を含むものであるが、図1に示す形状を有する必要はない。例えば、混合液を収容した容器の側面に板付型振動子を設けたものでも、混合液を収容する容器のなかに投込型振動子を投入するものでも良い。

#### 【0028】

振動子から付与される超音波の周波数は、混合液から溶質を分離させるのに適当な周波数が選択される。この周波数は、混合液の溶質、溶媒の種類により、また溶質濃度、粘度により異なる。更に超音波装置の種類、製造スケールによっても異なる。一般に周波数は1~2000kHzが好ましく、5~80kHzがより好ましく、更に5~50kHzが好ましく、特に10~30kHzが好ましい。厳密には、周波数20kHz以下は超音波でなく音波であり、本発明でも音波が好ましい場合もある。振動子の周波数の振幅は、10μm以上が好ましく、特に20μm以上が好ましい。周波数の振幅も周波数と同様の因子により好ましい範囲は変動すると思われる。

#### 【0029】

上記方法により分離された溶質は、一般に塊状物であり、略球状であることが好ましい。その塊状物の直径又は最大径の平均値は0.1~100mmが好ましい。

#### 【0030】

本発明の溶質の分離方法においては、例えば上記装置を用いて、溶媒と、この溶媒中に分散する少なくとも1種の溶質とを含む混合液に、超音波を付与して溶質を溶媒から分離させる。溶媒は一般に有機溶媒又は水であり、水が好ましい。本発明の分離方法は、どのような種類の溶質、溶媒にも適用することができるが、溶質がポリマーを含む場合に好適に使用でき効果が大きい。更に、ポリマーは、樹脂状のものでも、ゴム状のものでも良いが、ゴム状のものの場合特に大きな効果が得られる。従って、前述の本発明のポリマー(特にゴム)組成物の製造方法に好適に利用することができる。

#### 【0031】

10

20

30

40

即ち、本発明のポリマー組成物の製造方法は、フィラーとポリマー（好ましくはラテックス）とを水中で攪拌混合し、得られた混合物に超音波を付与してフィラーとポリマーからなる塊状物を分離させることを特徴的要件とする。

#### 【0032】

本発明のポリマー組成物の製造方法において、分離された塊状物は、略球状であることが好ましい。その塊状物の直径又は最大径の平均値は、 $0.1 \sim 100 \text{ mm}$ 、更に $0.1 \sim 50 \text{ mm}$ が好ましい。このようなフィラーとポリマーからなる塊状物を安定させて得るには、超音波を付与する混合物の組成、粘度、溶質濃度等と、超音波の周波数及び振幅の値を好適に組み合わせる必要がある。更に、超音波を付与する容器の寸法も考慮する必要がある。一般に周波数は、一般に $1 \sim 200 \text{ kHz}$ 、 $5 \sim 80 \text{ kHz}$ が好ましく、更に $5 \sim 50 \text{ kHz}$ が好ましく、特に $10 \sim 30 \text{ kHz}$ が好ましい。溶質濃度は $0.1 \sim 50 \text{ 質量\%}$ 、粘度 $0.1 \sim 1000 \text{ cSt}$ が好ましく、特に $1 \sim 10 \text{ 質量\%}$ 、粘度 $0.1 \sim 10 \text{ cSt}$ が好ましい。

10

#### 【0033】

例えば、実施例に示すような、乳化分散法で得た臭素化イソプレンのラテックス、クレー及び水の組み合わせでは、 $10 \sim 30 \text{ kHz}$ 、特に $15 \sim 25 \text{ kHz}$ が好ましい傾向を示した。

#### 【0034】

本発明で使用されるフィラーとしては、クレー、マイカ、カオリンクレー、タルク、炭酸カルシウム、シリカ等の無機フィラーを挙げることができ、中でも形状が鱗片状又は扁平状であるクレー、マイカが好ましく、特にクレーが好ましい。無機フィラーの平均粒径は $10 \mu\text{m}$ 以下、特に $5 \sim 0.01 \mu\text{m}$ が好ましい。

20

#### 【0035】

クレーとは、一般に、1種あるいは2種以上の粘土鉱物からなる平均粒径 $5 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1 \sim 0.01 \mu\text{m}$ の微細な粒子である。粘土鉱物とは、 $2 \mu\text{m}$ 以下の微細な層状ケイ酸塩であり、 $\text{Si}^{4+}$ イオンが酸化物イオン ( $\text{O}^{2-}$ ) に対して4配位をとる4面体が構成する層と、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ などのイオンが $\text{O}^{2-}$ および水酸化物イオン ( $\text{OH}^-$ ) に対して6配位をとる8面体層とが1:1あるいは2:1で結合し、さらにそれらが積み重なって層状構造を構成するものが、一般的である。粘土鉱物としては、例えば、カオリナイト、ハロイサイト、モンモリロナイト、セライト、パーミキュライトなどを挙げることができる。クレーの量は、ポリマーに対して $5 \sim 60 \text{ 質量\%}$ 、特に $5 \sim 40 \text{ 質量\%}$ 、さらに $5 \sim 30 \text{ 質量\%}$ が好ましい。クレーの量が1質量%より少ないと、気体遮蔽性の効果が十分に得られず、60質量%より多いと、分散が困難となり好ましくない。

30

#### 【0036】

上記クレーとして、有機化クレーを使用しても良い。有機化クレーとは、クレーに有機オニウムイオンをイオン結合させたものである。有機オニウムイオンは、炭素数6以上であることが好ましい。炭素数が6未満の場合には、有機オニウムイオンの親水性が高まり、変性ポリマーとの相溶性が低下するおそれがあるからである。上記有機オニウムイオンとしては、たとえば、ヘキシルアンモニウムイオン、オクチルアンモニウムイオン、2-エチルヘキシルアンモニウムイオン、ドデシルアンモニウムイオン、ラウリルアンモニウムイオン、オクタデシルアンモニウムイオン、ステアリルアンモニウムイオン、ジオクチルジメチルアンモニウムイオン、トリオクチルアンモニウムイオン、ジステアリルジメチルアンモニウムイオン、又はラウリン酸アンモニウムイオン等を用いることができる。

40

#### 【0037】

マイカ（雲母）は、完全な基底劈開により特徴付けられる斜晶系層状珪酸塩であり、複雑なアルミノケイ酸カリウムであり、その一般化学組成式は $\text{XY}_2 \sim 3 \text{ Zn}_4 \text{ O}_{10} (\text{OH}, \text{F})_2$  [但し、XがBa、Ca、 $(\text{H}_3\text{O})$ 、K、Na、 $(\text{NH}_4)$ を表し、YがAl、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、Li、Mg、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{V}^{3+}$ を表し、ZがAl、Be、Fe、Siを表す]で表される。マイカの平均粒径は $10 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは0.

50

0.1 ~ 5  $\mu\text{m}$  の範囲が好ましい。

#### 【0038】

上記マイカとして、有機化マイカも使用することができる。有機化マイカは、アルキルアンモニウム塩（例えば、テトラアルキルアンモニウム塩或いはポリオキシアルキレントリアルキルアンモニウム塩）で処理されたマイカが好ましい。特にジメチルジアルキルアンモニウム塩（但し、このアルキルは炭素原子数1~20個、特に6~20個有する）で処理されたマイカが好ましい。例えば、ジメチルジアルキル（ $\text{C}_{18}$ ）アンモニウム・合成マイカ、ポリオキシプロピレンメチルジエチルアンモニウム・合成マイカ、トリオクチルメチルアンモニウム・合成マイカを挙げることができる。

#### 【0039】

有機化マイカの表面の有機化処理量が、80ミリ当量（ $\text{meq}$ ）/100g以上、特に100ミリ当量（ $\text{meq}$ ）/100g以上であることが好ましい。処理前のマイカは、表面及び内部に別のカチオンと交換できる無機カチオン基を有しており、この基に上記アンモニウム塩等の特定の有機カチオンを反応させたものが本発明で使用される有機化マイカである。

#### 【0040】

上記フィラーは、そのまま混合しても良いが、予め水スラリーとしてから混合することが好ましい。

#### 【0041】

本発明のポリマー組成物の製造方法でも用いられるポリマーは、樹脂状のもので、ゴム状のもので良いが、ゴム状のものに大きな効果が得られる。従って、前述の本発明のポリマー（特にゴム）組成物の製造方法に好適に利用することができる。またポリマーはポリマーラテックス（乳化分散ポリマー（ゴム））が好ましく、特にポリマーラテックスがポリマー溶液を乳化分散して、溶液の溶媒を除去した、ポリマーの乳化分散液であることが好ましい。

#### 【0042】

上記ゴムの内、合成ゴムの例として、例えばスチレンブタジエンゴム（SBR）、ブタジエンゴム、イソブレンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム（NBR）、クロロブレンゴム、ブチルゴム（IIR）、エチレン-プロピレンゴム、アクリルゴム、クロロスルホン化ポリエチレンゴムが挙げられる。アクリロニトリル-ブタジエンゴム（NBR）、スチレンブタジエンゴム（SBR）、ブチルゴム（IIR）が好ましく、特にブチルゴム（IIR）が好ましい。ブチルゴム（IIR）は一般にイソブチレンと少量のイソブレンとの共重合体であり、臭素或いは塩素ハロゲン化されたタイプも好ましい。臭化ブチルゴムとしては、臭素化（イソブチレン-イソブレン共重合体）（いわゆる臭素化ブチルゴム）又は臭素化（イソブチレン-4-メチルスチレン共重合体）を挙げることができ、特に臭素化（イソブチレン-4-メチルスチレン共重合体）が好ましい。

#### 【0043】

上記合成ゴムは、通常の気相重合法、溶液重合法、塊状重合法等の重合手法を用いることにより得られる。

#### 【0044】

このゴムの乳化分散液は、例えば、下記のように製造される。合成ゴムを有機溶剤に溶解し、これをアルコール（例えばエチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、sec-ブチルアルコール又はtert-ブチルアルコールである）存在下に乳化し、有機溶剤、アルコールを除去することによりゴムの乳化分散液を得る。上記合成ゴム有機溶剤溶液を、上記アルコールを含む乳化剤含有水溶液に分散させ、有機溶剤を留去することが好ましい。また乳化の際には一般に乳化剤等が使用される。また天然ゴムラテックスを用いても良い。

#### 【0045】

本発明の製造方法においては、ゴム成分は前記のようにポリマーの乳化分散液として添加することが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0046】

上記で用いられる有機溶剤としては、合成ゴムを溶解するものであれば特に限定されることはなく、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤等を挙げることができ、これらを単独で又は混合して用いることができる。

## 【0047】

上記方法で用いられる乳化剤は、通常水に溶解して使用する。乳化剤としては、特に限定されることはなく、例えば、アニオン系乳化剤、カチオン系乳化剤、ノニオン系乳化剤又は分散安定剤等を適宜、単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

## 【0048】

上記組成成分に加えて、通常の熱可塑性樹脂等のポリマーを併用しても良い。

## 【0049】

本発明の製造方法又は分離方法では、混合の過程で、水溶性アミノシラン系カップリング剤を添加することが好ましい。水溶性アミノシラン系カップリング剤は、一般にアミノ基を含有するアルコキシシランのうち水溶性であるものである。水溶性であるために、クレ-水スラリーに均一に混合することができる。水溶性アミノシラン系カップリング剤を添加することで、クレ-水スラリーとゴムラテックスの混合物がペースト状となり、乾燥時間が大幅に短縮される。水溶性アミノシラン系カップリング剤として、例えばN-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン及びγ-アミノプロピルトリエトキシシランが挙げられる。水溶性アミノシラン系カップリング剤の使用量は、添加後の組成物がペースト状になる量であればよく、ゴム分100gに対して、0.5～8mlが好ましく、特に1～6mlが好ましく、さらに2～5mlが好ましく、通常3mlである。混合物がペースト状となると、その扱いが容易となり、また次の工程の乾燥が速くなり、ロール作業性が良好となる。水溶性アミノシラン系カップリング剤の量が0.5mlより少ないと、添加後の組成物が、ペースト状とならず、その後の処理（乾燥）を良好に行なうことができない。8mlより多くても、組成物をペースト状にする効果が向上しないばかりか、例えば気体の遮蔽効果が低下するなど、得られた組成物の物性に悪影響を与える。

## 【0050】

上記材料を用いて本発明のポリマー組成物の製造方法は、例えば、下記のように行われる。フィルターとしてクレ-を用いた場合を例にとって説明する。まず、クレ-を水に浸漬し、攪拌する。水の量は、クレ-が水に分散し、攪拌が容易になる量であればよく、例えば通常20gのクレ-に対して、総容積が800～1200ml、好ましくは900～1100mlになる量である。攪拌には、スターラーミキサーなどの汎用の混合機を用いることができる。攪拌時間は、クレ-が水に充分浸漬する時間であればよく、クレ-の量にもよるが、通常12～36時間である。

## 【0051】

次いで得られたクレ-水スラリーと、ポリマーラテックスとを混合する。ポリマーの乳化分散液との混合は、スターラーミキサーなどの汎用の混合機を用いることができる。混合は、ラテックスが変質しない限りの高温で行なうこともできるが、室温が好ましい。混合時間は、クレ-水スラリーとポリマーの乳化分散液が均一に混合される時間であればよく、クレ-の量にもよるが、通常5分間以下である。

## 【0052】

この後、本発明の特徴的要件である混合物への超音波の付与が行われる。前述のように、例えば図1に示す溶質の分離装置を用いて、混合物へ超音波を付与することによりクレ-とポリマーからなる塊状物を分離する。これを、濾過、遠心分離等により分離した水を除き、塊状物を得る。この塊状物には少量の水が含まれているので、乾燥することにより、未架橋のポリマー組成物を得ることができる。

10

20

30

40

50

## 【0053】

本発明のポリマー組成物の製造方法においては、分取された塊状物を乾燥することができ、乾燥方法は、特に制限されないが、加熱することが好ましい。乾燥には、ギアオープン、脱水機能付きベントチューバ等を用いることが好ましい。ギアオープンを用いる場合、乾燥温度は60～100℃程度が好ましく、特に75～85℃が好ましい。また乾燥時間は1～12時間が好ましく、特に5～12時間が好ましい。ベントチューバを用いる場合、温度を100℃前後に設定することが好ましい。

## 【0054】

次にこのポリマー組成物に適当な架橋剤をロールを用いて添加し、適当な条件下で架橋して架橋ポリマー組成物を得ることができる。

## 【0055】

架橋を行なうための架橋剤としては、種々の市販の化合物を使用することができ、ジエン系ゴムに関しては有機過酸化物が好ましい。有機過酸化物として、例えば、過酸化水素水、クメンヒドロペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、tert-ブチルクミルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-tert-ブチルペルオキシドヘキサシ、1, 3-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、n-ブチル-4, 4-ビス(tert-ブチルペルオキシ)パレラート、1, 1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 2-ビス(tert-ブチルペルオキシ)ブタン、ベンゾイルペルオキシド、p-クロロベンゾイルペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシベンゼン、ビニルトリス(tert-ブチルペルオキシ)シランなどを使用することができる。過酸化水素水が好ましい。使用量は、ポリマー(ゴム)に対して、0.1～1.0質量%、特に0.1～0.8質量%、さらに0.3～0.5質量%が好ましい。

## 【0056】

但し、前記酸化ブチルゴムの架橋(加硫)を行なうための架橋剤としては、一般に酸化亜鉛が使用され、必要により(例えば、他のゴム材料の使用の際)種々の市販の化合物(例、硫黄、有機過酸化物)を使用することができる。またステアリン酸等の高級脂肪酸との併用が好ましい。

## 【0057】

また加硫促進剤として、TMTD(テトラメチルジスルフィド)等のチウラム系、EZ(ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛)等のジチオカルバミン酸塩類を使用することができる。

## 【0058】

さらに、これらと組み合わせて、有機過酸化物、キノンジオキシム、多官能性アクリルモノマー、例、トリメチロールエタントリアクリレート(TMETA)、トリメチロールプロパントリアクリレート(TMPTA)、ジペンタエリスリトールエーテルヘキサアクリレート(DPEHA)、ペンタエリスリトールテトラアクリレート(DPEHA)、ジメチロールプロパンジアクリレート(TMPTA)、ステアリンアクリレート(SA)、トリアジンチオールを用いることができる。

## 【0059】

硫黄系加硫剤及び加硫促進剤としては、粉末硫黄、高分散性硫黄、不溶性硫黄等の、一般にゴム用加硫剤として用いられている硫黄、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド等のチウラム類、ペンタメチレンジチオカルバミン酸ビペリジン塩、ビペコリルジチオカルバミン酸ビペコリル塩、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛、N-エチル-N-フェニルジチオカルバミン酸亜鉛、N-ペンタメチレンジチオカルバミン酸亜鉛、ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジブチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジメチルジチオカルバミン酸銅、ジメチルジチオカルバミン酸第二鉄、

10

20

30

40

50

ジエチルジチオカルバミン酸テル等のジチオカルバミン酸塩類、ブチルキサントゲン酸亜鉛、イソプロピルキサントゲン酸亜鉛、イソプロピルキサントゲン酸ナトリウム等のキサントゲン酸塩類、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-トープチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N, N-ジイソプロピル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド等のスルフェンアミド類、2-メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルジスルフィド等のチアゾール類等を挙げるができる。これらは併用することができる。使用量は、ポリマー（ゴム）に対して1.0～10.0質量%、特に2.0～6.0質量%が好ましい。

#### 【0060】

本発明のポリマー（ゴム）組成物は、一般にカーボンブラックを含んでも良い。例えば、カーボンブラック標準品種であるSAF, ISAF, HAF, FEF, GPF, SRF（以上ゴム用ファーンズ）、MTカーボンブラック（熱分解カーボン）を挙げるができる。ゴムに対して一般に0.1～80質量%、好ましくは0.1～70質量%の量で使用される。

#### 【0061】

更に可塑剤を加えても良い。

#### 【0062】

本発明のポリマー組成物は、その気体遮蔽性を生かして、ホース、ガスケット、パッキング材、ベルトコンベア、タイヤ等に有利に使用される。

#### 【0063】

##### 【実施例】

以下実施例により本発明を詳細に説明する。本発明は実施例に限定されるものではない。

#### 【0064】

##### 【実施例1～3】

##### （1）ブチルゴムの乳分散液の作製

奥素化ブチルゴム（商品名：ポリサーX2、バイエル社製、奥素含有量1.8wt%、残存二重結合量0%）30gをトルエン270gに溶解後、オレイン酸1.5gを添加した。別に、イソプロピルアルコール60gと水90gに、水酸化カリウム0.3gと、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム0.6gを溶かした溶液を作製した。これらの二つの溶液をTKホモミキサー（M型、特殊機化工業社（株）製）を用いて回転数12000rpmで2分間攪拌混合し乳化した。この乳化液を減圧下、加熱することにより、トルエン及びイソプロピルアルコールを留去し、ブチルゴムのラテックス（固形分40wt%）を得た。得られたラテックスの平均粒子径は0.8μmであり、相分離がなく静置安定性に優れたものであった。

#### 【0065】

##### （2）ポリマー組成物及びシートの作製

20gのクレー（クニミネ工業（株）製：クニピアF）を蒸留水に浸漬し1000mlとして、汎用のスターラーミキサーで24時間攪拌して、クレースラリーを得た。このスラリー83gと上記（1）のラテックス7.7gとを混合し、スターラーミキサーを用いて約10分間攪拌し、均一な混合物を得る。

得られた混合物を、図1に示す分離装置の容器（100ccPE製容器）に入れ、19.5kHzの超音波を室温で1分間付与した。

使用した装置は、超音波発振器がオートチェイサー発振器6271型（（株）カイジョー製）、超音波振動子（超音波ホーン）がランジュバン型振動子（ステンレスが棒状ホーン）でそのホーン先端振幅A=20μm、B=40μm、C=60μm（それぞれ実施例1, 2, 3）のものであった。

上記超音波の付与により、ゴムボール状の塊状物（クレーとゴムの凝集体）が、浮揚分離した。

ろ過により上記塊状物を取り出し、80℃のファン付き恒温槽中で5時間乾燥し、ポリマ

10

20

30

40

50

一組成物を得た。これに 1.5 g のジクミルペルオキsid をロールを用いて添加し、ゴム圧延用ロールを用いて加硫しながら圧延処理する。得られた圧延シートを表面が十分平滑なスラブシート用金型を用いて 160℃、30 分の条件下において架橋させ、1 mm 厚のスラブシートサンプルを得た。

【0066】

〔実施例 4〕

実施例 2 において、このスラリー 83 g と上記 (1) のラテックス 7.7 g とを混合する際、さらに N-β (アミノエチル) -γ-アミノプロピルトリメトキシシラン (信越化学工業製: KBM603) 1 g を添加した以外と同様にしてポリマー組成物及びシートを製造した。

ここでは、超音波の付与により、ゴムボール状の塊状物 (クレ-、アミノシラン及びゴムの凝集体) が、浮揚分離した。

【0067】

〔実施例 5〕

実施例 2 において、このスラリー 83 g と上記 (1) のラテックス 7.7 g とを混合する際、スラリーを用いず同量の水を用いた以外と同様にしてポリマー組成物及びシートを製造した。

超音波照射後、白いパウダー状のゴムの凝集体が浮遊した。

【0068】

〔比較例 1〕

実施例 2 において、超音波付与の代わりに室温で密封状態で 1 週間放置した同様にしてポリマー組成物及びシートを製造した。

1 週間放置後、混合物の状態に変化がなかったため、その後の処理を中止した。

【0069】

<評価方法>

1) ポリマー組成物の分離状態

上記のように各実施例、比較例において評価を行った。

○: ゴムボール状の溶質と水が分離した (完全分離状態)。

△: パウダー状の溶質と水が分離した (ほぼ分離状態)。

【0070】

2) 分散性評価

公知の多くの文献によれば、クレ-がナノメートルレベルの大きさの微粒子となるように配合物に極めて微細に分散できれば、配合物の透明性が良好となることが知られている。そこで、透明性評価を分散性評価の代替評価として使用する。

得られた 1 mm 厚のスラブシートとアクリル樹脂製の透明な定規を重ねておいて、30 W の光源の透過光を見たときに、このシートを通して定規の 1 mm 幅線が判別可能なものを○、判別不能なものを×とした。

【0071】

3) ロール作業性評価

直径 10 インチロール 2 本からなるカレンダーロール機を用いてロール作業を行い、作業性の良いものを○、作業性が悪いものを×として判断した。

【0072】

4) 気体遮蔽性 (ガスバリア性)

気体遮蔽性を評価するため、GTR テック (株) 製ガス透過試験機 (GTR30A、ガス: フロン R134a) を用い、100℃、ガス供給側圧力 0.2 MPa の差圧法により気体透過測定を行なった。ゴムラテックスのみのに対するサンプルの気体透過率の比として表した。

【0073】

【表 1】

10

20

30

40

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
ポリマー組成物の分離状態	○	○	○	○	△
分散性	○	○	○	○	—
ロール作業性	○	○	○	○	○
気体遮蔽性	0.34	0.30	0.35	0.32	1.0

【0074】

【発明の効果】

本発明の方法を用いることにより、極めて短い時間で且つ簡単な装置で、フィラーのポリマー（特にラテックス）への分散が良好なポリマー組成物を製造することができる。即ち、本発明の方法を用いれば大量の水を溶質（ポリマー及びフィラー）から簡単に除去することができ、ポリマー組成物を製造する際に行われる長時間の乾燥工程を完全に又はほとんど省略することができる。従ってフィラーの分散性に優れたポリマー組成物を従来に比べて格段に速く製造することができる、画期的な発明といえることができる。

【0075】

また、本発明の方法により得られた塊状物（ポリマー組成物）から得られる架橋後のポリマー組成物は、フィラーとしてクレー等の鱗片状フィラーを用いた場合は気体透過性の低い、優れた気体遮蔽性のものが得られる。したがって、本発明は優れた気体遮蔽性のポリマー組成物を極めて短時間で製造するものを可能にするものといえることができる。特にポリマーがゴムの場合に有効である。

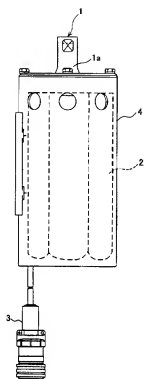
【図面の簡単な説明】

【図1】図1に本発明の溶質の分離装置の一例の側面図を示す。

【符号の説明】

- 1 振動子
- 2 容器
- 3 動力コード
- 4 ハウジング

【図1】



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 AC001 AC071 AC081 DJ036 DJ056 EX007 FD016 GJ02 GM01 GN01